



US4598034

Biblio

Desc

Claims

Page 1

Drawing

**esp@cenet****Ferrite carriers for electrophotographic development**

Patent Number: ☐ US4598034  
Publication date: 1986-07-01  
Inventor(s): HONJO TOSHIO (JP); SEKI YUKIO (JP)  
Applicant(s): NIPPON IRON POWDER CO (JP)  
Requested Patent: ☐ JP59048774  
Application Number: US19850689400 19850107  
Priority Number(s): JP19820158207 19820913  
IPC Classification: G03G9/10; G03G9/00  
EC Classification: G03G9/107, G03G9/107B  
Equivalents: JP1668953C, JP62040705B

**Abstract**

A carriers for electrophotographic development which comprises essentially a disintegrated powder of granules consisting essentially of the compound represented by the formula  $(MO)X(Fe_2O_3)Y$  in which M is at least one metal selected from the group consisting of Li, Zn, Cd, Cu, Co, and Mg, and X (mol)/Y (mol)

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**BEST AVAILABLE COPY**

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-48774

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/10

識別記号

庁内整理番号  
7265-2H

⑭ 公開 昭和59年(1984)3月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 電子写真現像用キャリヤ

⑯ 発明者 関幸夫

柏市豊四季台 1-1-17-505

⑰ 特 願 昭57-158207

⑰ 出 願 人 日本鉄粉株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)9月13日

柏市十余二217番地

⑲ 発 明 者 本庄俊夫

⑲ 代 理 人 弁理士 山下穰平

我孫子市泉38-2-304

明 細 書

1 発明の名称 電子写真現像用キャリヤ

2 特許請求の範囲

式  $(MO)_X (Fe_2O_3)_Y$

(式中 M は Li, Mn, Ni, Zn, Cd, Cu, Co, 及び Mg からなる群から選ばれた 1 又は 2 以上の金属を表わす)

なる組成において X と Y のモル比  $X/Y$  が 0.85 以下である造粒粉を用いた電子写真現像用キャリヤ。

3 発明の詳細な説明

本発明は電子写真現像用キャリヤに関する。

従来電子写真現像用キャリヤとしては、還元鉄粉、アトマイズ鉄粉、切削くず等を粉碎した鉄粉を用いたものが知られている。しかしこの種のキャリヤは抵抗値が低いためにバイアス電圧がリークしやすく電子写真には黒い線が入りその部分の文字が読めなくなってしまう。そこで実際には前記鉄粉に酸化処理又は樹脂コート処理を行なつて抵抗をもたせ

た形で使用される。しかしかかる処理を行なつても使用するに従い劣化現象をおこし電子写真はベタ黒部の中心の抜けたいわゆるエッジのきいた画質になりさらにカブリがでてくる。のみならず前者にあつてはつけうる抵抗に限度があり複写機の感光ドラムに傷が生じた場合にはバイアス電圧がリークするし、後者にあつて薄膜の場合も同様である。また後者にあつて厚膜の場合にはバイアス電圧がリークすることは少いが高抵抗になるためにエッジのきいた画質になる。又樹脂コートキャリヤはコーティングを行う画順により帯電特性が決つてしまうため特定のトナーとの組合せしか使用できないことになつてしまう。

一方キャリヤとしてはフェライト  $(MO \cdot Fe_2O_3)$  を用いたものも知られているがこの種のフェライトも高抵抗であるためにエッジのきいた画質になつてしまう。

また上述した従来のキャリヤのなかには残留磁化を有しキャリヤ相互間で引き合いを起

とし現像剤の流れをさまたげるものがある。現像剤の流れがトナー濃度コントロール装置に大きな影響を与える機構では残留磁化の大小が大きな問題となる。

本発明は従来知られているキャリアのこのような欠点を改良する目的でなされたものである。

本発明者は上記の目的を満足させるために幾多の検討を行つたところ以下の事項が明らかになった。キャリアの劣化現象は、トナーがキャリアの表面に機械的に付着するスベント現象を除いては酸化処理を行つたものについては表面の酸化被膜の変化、樹脂コート処理を行つたものについては樹脂のハク離が原因となり表面の化学組成が変化し、その結果キャリア抵抗が変化して生ずることが明らかになった。つまりキャリアの導電性はキャリア表面の組成変化に影響を受けるものであることが判明した。キャリア表面の組成変化を防ぐ対策としてはキャリアの組成を均一にし、

するためZnOの量をあまり多くすることは好ましくない。

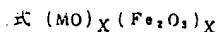
$X/Y$ は0.85以下であり、特に0.42 <  $X/Y$  < 0.85が好ましい。0.42以下ではキャリアの飽和磁化が40 emu/g以下と小さくなつてしまい好ましくない。適当な磁気特性を付べく上記範囲で配合比を適宜選択すればよい。

次にこのキャリアの製造法について簡単な説明を行う。 $MO_xFe_{2-x}O_3$ の組成においてXとYのモル比 $X/Y$ が0.85以下になるように $Fe_2O_3$ とMO（最終的にMOとなる塩類でもよい）を適当量配合し、湿式ボールミル又は湿式振動ミル等で1時間以上粉砕・混合を行ふ。次のようにして得られたスラリーを乾燥し、さらに粉砕した後700~1000℃で仮焼を行う。仮焼後さらに湿式ボールミル、湿式振動ミル等で20  $\mu m$ 以下、好ましくは5  $\mu m$ 以下に粉砕した後、造粒し、1050℃~1500℃で2~2.4時間保持する。この焼成物を粉砕

かつ化学的変化が少ない材料を選択することであり、又導電性を考慮すると電子写真用キャリアとして適当な抵抗を有することが必要である。

本発明者はこれらの条件を満足させるキャリアとして $(MO)_x(Fe_{2-x}O_3)_y$ の組成においてXとYのモル比 $X/Y$ が0.85以下である造粒を用いたキャリアが良好であることを見出した。

本発明のキャリアは



（式中MはLi、Mn、Ni、Zn、Cd、Cu、Co、及びMgからなる群から選ばれた1又は2以上の金属を表わす）

なる組成においてXとYのモル比 $X/Y$ が0.85以下である造粒を用いた電子写真用キャリアである。MはLi、Mn、Ni、Zn、Cd、Cu、Co、Mgを単独に又は適宜組合わせて使用する。ただ後者すなわち複合フエライトについてはZnOの量が多くなるとキューリー温度が低下

し分岐する。又必要に応じては若干還元を行い又はさらに表面を低温で再酸化させる。さらに必要に応じては樹脂コートを行う。コーティングを行う樹脂は使用するトナーに応じて選択する。このような工程により理想的なキャリアが得られるが、本製造工程に拘束されるものではない。

本発明によれば、バイアス電圧のリークが発生せず、劣化現象が少なくまた電子写真にエンジのたない画像を与えるキャリアが得られる。

本発明のキャリアは酸化処理、樹脂コート処理を行なわないままで従来の鉄粉を酸化処理したものとほぼ同等の帯電量を有しており一般的にどのようなトナーとの組合せでも使用可能である。又適宜に還元及び酸化処理を行うことにより抵抗を変化させることも可能である。本発明のキャリアは造粒物であるために空孔を多くもっており樹脂コートを行つた場合樹脂の一部がこの空孔に深く入り込み

キャリア表面に強固な樹脂被膜を形成するので機械的衝撃による剥離が極めて少なくなる特徴をもっている。

又造粒キャリアであるために見掛け密度が小さく(3.5 g/cm<sup>3</sup>以下)、磁気ブラシを回転させるモーターの負荷が小さいこと、現像ボックスの中に入れるキャリア重量が少なくてすむこともキャリアとして有利である。

#### 実施例 1

NiCO<sub>3</sub> 20モル%、ZnO 25モル%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 55モル%を湿式ボールミルで10時間粉碎・混合し、乾燥させた後950℃で4時間保持した。これを湿式ボールミルで24時間粉碎し、5 μm以下とした。このスラリーを造粒乾燥し1400℃で6時間保持した後、粉碎しさらに分級して150~250 Meshとした。

この造粒キャリアの成分分析を行なったところNiO 21モル%、ZnO 24モル%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 55モル%であつた。X/Yは0.82である。

磁気測定を行つたところ3000 G時の磁化

Vでも飽和磁化が生じない。

またこの造粒キャリアを市販の複写機を用いて実写テストを行つたところライン、ベタ黒部とも鮮明な画像が得られた。

#### 実施例 2

NiCO<sub>3</sub> 15モル%、ZnO 20モル%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 65モル%の配合比で実施例1の方法で150~250 Meshの造粒キャリアを製造した。その組成はNiO 15.5モル%、ZnO 19モル%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 65.5モル%、X/Yが0.53であつた。実施例1と同様に強制劣化テストを行つたところ抵抗値の変化は小さかつた。第2図a'に結果を示す。また3000 G時の磁化の値は75 emu/gであり保磁力、残留磁化は0であつた。また、飽和破壊電圧は500 V以上であつた。

実写テストではライン・ベタ黒部とも鮮明であつた。

#### 実施例 3

NiCO<sub>3</sub> 15モル%、ZnO 15モル%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

の値は80 emu/gであり保磁力・残留磁化は0であつた。

この造粒キャリア1.5 kgをボールミルの容器(直径15 cm、88 rpm、ボールを使用せず)を使用し100時間の強制劣化テストを行い第1図の方法により固有抵抗の変化を測定した。第1図において1は上部電極、2は中に被測定物を収納する絶縁物筒、3は下部電極、4は被測定物、5は直流電源(定電圧装置)、6は電圧計、7は微小電流計である。結果を第2図a'に示した。第2図から明らかなように本発明のキャリアの抵抗はきわめて安定していることがわかる。

またバイアス電圧のリーク特性を知るために第3図の方法により飽和破壊電圧の測定を行つた。第3図において8は被測定物を収納する絶縁物の容器であり、9は電極になっている。10は直流電源であり、11は被測定物、12は電圧計である。その結果を第4図に示す。Cが本発明のキャリアであり、500

70モル%の配合比で実施例1の方法で150~250 Meshの造粒キャリアを製造した。その組成はNiO 16モル%、ZnO 14モル%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 70モル%、X/Yは0.43であつた。

この造粒キャリアの磁気測定を行つたところ3000 G時の磁化の値は45 emu/gであり保磁力、残留磁化は0であつた。実施例1と同様に強制劣化テストを行つたところ飽和破壊電圧は500 V以上であつた。また強制劣化テスト、実写テストにおいても実施例1と同様の結果を得た。

#### 実施例 4

CuO 17モル%、ZnO 23モル%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60モル%を湿式ボールミルで10時間粉碎・混合し、乾燥させた後900℃で4時間保持した。これを湿式ボールミルで24時間粉碎し5 μm以下とした。このスラリーを造粒乾燥し1150℃で10時間保持した後粉碎しさらに分級して150~250 Meshとした。

この造粒キャリアの組成はCuO 17.5モル%、

ZnO 21.5 モル%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 61 モル%であつた。  
X/Y は 0.64 である。

3000 $\dot{O}$ の時の磁化の値は 63 emu/g であり、  
保磁力、残留磁化は 0 であつた。強制劣化テ  
ストでは抵抗変化は小さかつた。また絶縁破  
壊テストにおいて絶縁破壊電圧は 500 V 以  
上であつた。実写テストも良好であつた。

#### 実施例 5

実施例 2 の造粒キャリヤを低温 (350°C) で  
1 時間水素ガスで還元を行つた。還元前の抵  
抗は  $2.0 \times 10^8 \Omega \text{cm}$  で還元後の抵抗は  $8.5 \times 10^8$   
 $\Omega \text{cm}$  であり低抵抗化していることが判つた。  
このキャリヤの磁気測定を行つたところ  
3000 $\dot{O}$ の時の磁化の値は 75 emu/g であり  
保磁力、残留磁化は 0 であつた。実写を行つた  
ところライン・ベタ黒部とも良好な面質が得  
られた。特にベタ黒部の濃度は還元前に比べ  
緩んでいた。

#### 実施例 6

実施例 4 のキャリヤにアクリル系の樹脂コ

ート処理を行い市販の複写機を用いて 10 万  
枚の実写テストを行つた。抵抗値、帯電量は  
安定しており (第 5 図) 画像濃度の変化も大  
変少なく、カブリ等の現象は見られなかつた。  
又 copy to copy も良好であつた。

#### 比較例 1

比較品として酸化処理鉄粉 (150~250 Mesh)  
を実施例 1 と同様にして固有抵抗の変化を測  
定した。結果を第 2 図 b に示す。本発明の造  
粒キャリヤに比べ抵抗変化が大きいの。

また、絶縁破壊テストの結果、絶縁破壊電  
圧は 150 V 程度であつた (第 4 図 d)。

#### 比較例 2

NiCO<sub>3</sub> 2.5 モル%, ZnO 2.5 モル%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
50 モル% の配合比で実施例 1 の方法で  
150~250 Mesh の造粒キャリヤを製造した。  
組成を分析したところ X/Y は 0.98 であつた。

このキャリヤを市販の複写機で実写テスト  
を行つたところ、ベタ黒部の中心の抜けたエ  
ッジの立つた面質となつた。固有抵抗の測定

を行つたところ  $7.6 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$  であつた。

以上を第 1 表にまとめて記載する。

第 1 表

劣化テスト X/Y	絶縁抵抗 $\Omega \text{cm}$	磁化 emu/g	絶縁破壊 電圧 (V)	実写テスト	
				ベタ黒部 濃度	ライン 濃度
実施例 1	0.62	80	>500	○	○
実施例 2	0.53	75	>500	○	○
実施例 3	0.43	45	>500	○	○
実施例 4	0.64	63	>500	○	○
実施例 5	0.53	75	>500	○	○
実施例 6	0.64	-	-	○	○
比較例 1	-	-	150	-	-
比較例 2	0.98	-	-	x	○

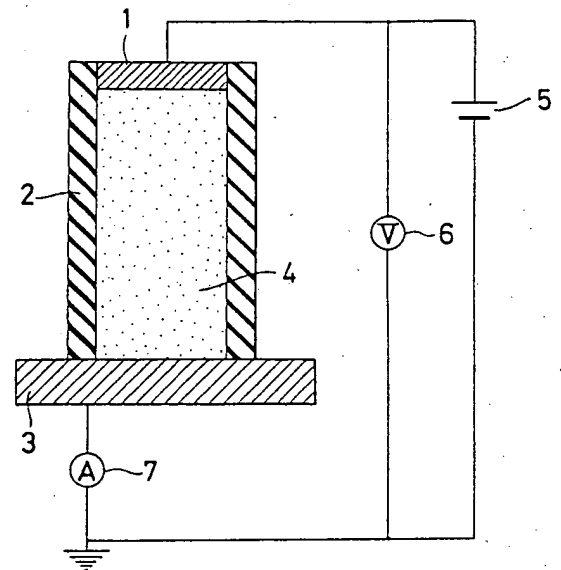
※ 1 3000 $\dot{O}$ のときの値 ※ 2 表中○時に優 ○優 x不可

## 4 図面の簡単な説明

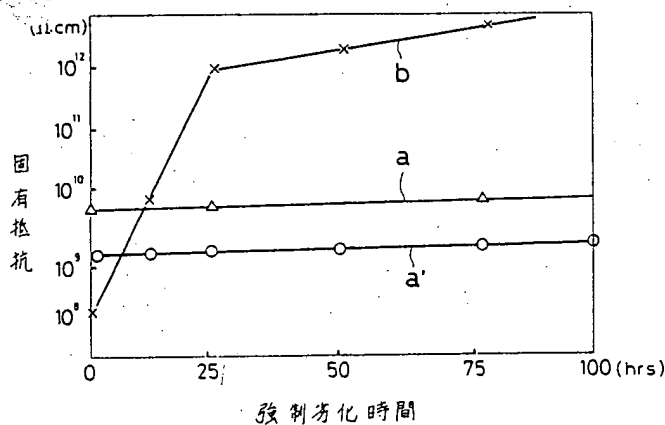
第1図はキャリヤの抵抗測定装置の概念図、第2図は強制劣化試験における抵抗変化を示すグラフである。第3図は絶縁破壊電圧測定装置の概念図、第4図は絶縁破壊試験結果を示すグラフである。又第5図は実写テストにおける抵抗変化及び帯電量変化を示すグラフである。

1 … 上部電極、2 … 絶縁物筒、3 … 下部電極、  
4 … 被測定物、5 … 直流電源（定電圧装置）  
6 … 電圧計、7 … 微小電流計、  
8 … 絶縁物容器、9 … 電極、10 … 直流電源、  
11 … 被測定物、12 … 電圧計、  
a … 本発明品、b … 比較品（酸化処理鉄粉）  
c … 本発明品、d … 比較品（酸化処理鉄粉）  
e … 本発明品の現象耐抵抗変化を示すグラフ  
f … 本発明品の帯電量変化を示すグラフ

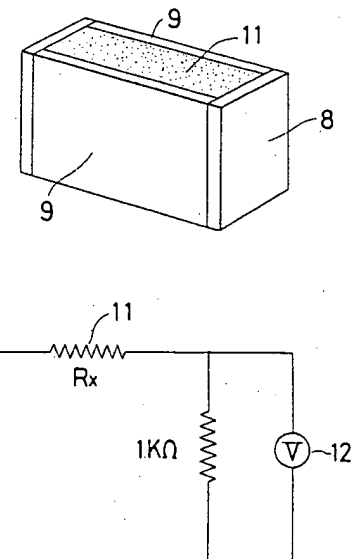
第 1 図



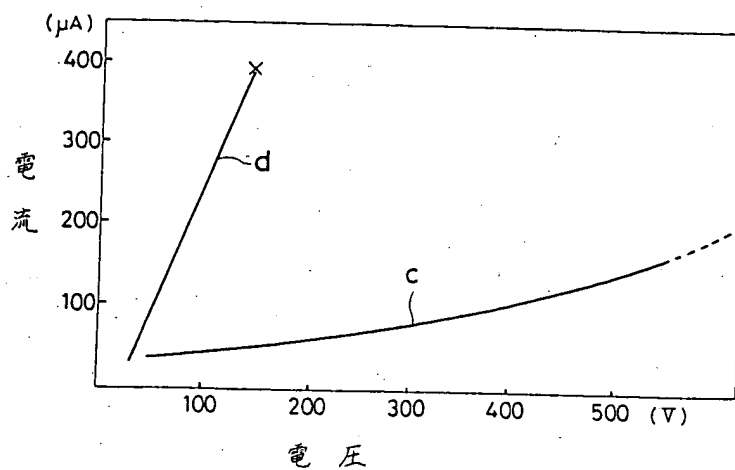
第 2 図



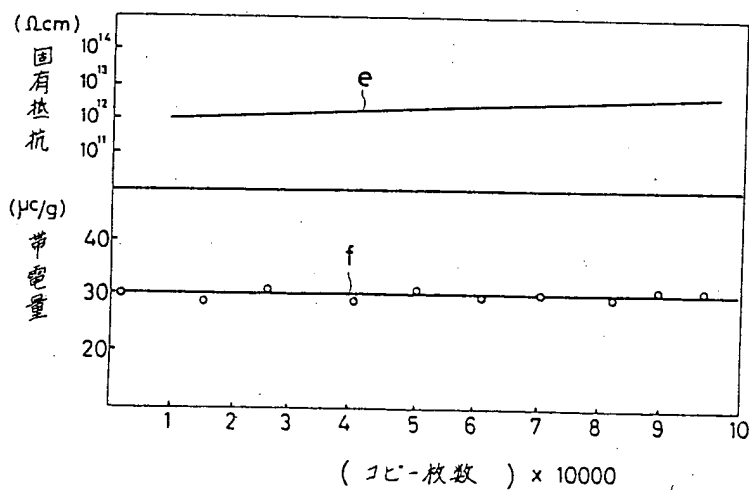
第 3 図



第 4 図



第 5 図



## 手 続 補 正 書

昭和57年10月13日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

## 1 事件の表示

特願昭57-158207号

## 2 発明の名称

電子写真現像用キャリア

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本鉄粉株式会社

## 4 代理人

住所 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号虎ノ門電気ビル

氏名 (6538)弁理士 山下 慎

## 5 補正の対象

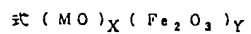
明細書の特許請求の範囲及び

発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
- (2) 明細書第4頁第11行目の「式(MO)<sub>X</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>X</sub>」を「式(MO)<sub>X</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>Y</sub>」と補正する。
- (3) 明細書第6頁第20行目の「脂肪」を「樹脂」と補正する。

## 特許請求の範囲:



(式中MはLi、Mn、Ni、Zn、Cd、Cu、Co及びMgから

なる群から選ばれた1又は2以上の金属を代表す)

なる組成においてXとYのモル比X/Yが0.85

以下である微粒粉を用いた電子写真現像用キャリ